

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60086012 A**

(43) Date of publication of application: **15.05.85**

(51) Int. Cl.

C01B 31/02
C04B 35/52
H01M 4/86

(21) Application number: **58192404**

(22) Date of filing: **17.10.83**

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor:
GOTO MASAO
HIYOSHI YASUO
WARATANI KENICHI
NAKAMURA SHOZO
YOKONO ATARU

(54) PREPARATION OF POROUS FLAT PLATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare an electrode plate for fuel cell having porosity and electrical conductivity, by blending two kinds of liquid composition containing C powder or C fiber, having chemical reactivity, and specific compositions, casting the blend into a mold, reacting, setting and, calcining it.

CONSTITUTION: Two kinds of liquid compositions of a main material and a curing agent to form polyurethane,

nylon, polystyrene, epoxy resin, polyester or silicone resin are blended with at least one of carbon powder and carbon fiber, respectively. The blend is cast into a mold, set by a chemical reaction, molded into a lamellar state, calcined and carbonized simultaneously in a furnace, to give a porous flat plate having electrical conductivity. An electrode plate for permeating a fuel gas continuously as an electrode for fuel cell, having electrical conductivity to take out electrical energy, is obtainable in a short time.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-86012

⑪ Int.Cl.⁴

C 01 B 31/02
C 04 B 35/52
H 01 M 4/86

識別記号

101

庁内整理番号

7344-4G
7158-4G
S-7268-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 多孔質平板の製造方法

⑮ 特 願 昭58-192404

⑯ 出 願 昭58(1983)10月17日

⑰ 発 明 者 後 藤 昌 生 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 日 良 康 夫 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲ 発 明 者 薮 谷 研 一 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑳ 発 明 者 中 村 省 三 横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 多孔質平板の製造方法

2 特許請求の範囲

1 炭素粉あるいは炭素繊維の少なくとも一種を含む化学的に反応性に富む二種類の液状組成物を出発原料として、反応射出成形方法により上述の二液を混合して型キャビティ内に射出して所望の平板形状に成形したのち、成形品を焼成することにより、炭化と同時に多孔質化した導電性のある多孔質平板を製造することを特徴とする多孔質平板の製造方法。

2 上記成形用樹脂としてポリウレタン、ナイロン、ポリスチレン、エポキシ、ポリエステルおよびシリコンを生成するための主材と硬化材の2種類の液状組成物に、それぞれ炭素粉あるいは炭素せいの少なくとも一種を混合したものを出発原料としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質平板の製造方法。

3 上記の導電性を有する多孔質平板が燃料電池用電極であることを特徴とする特許請求の範囲

第1項または第2項記載の多孔質平板の製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は導電性のある多孔質平板を得るための前駆体であるカーボンを含む発泡構造体の成形方法と燃料電池電極として用いるための多孔質平板の製造方法に関するものである。すなわち化学エネルギーを連続的に電気エネルギーに変換するためには、燃料をスムーズに通過させると同時に化学反応を促進させる必要から多孔質構造と導電性が必須要件であり、このような電極の製造方法を提供する。

〔発明の背景〕

燃料電池を電力事業用に用いるための開発研究は米国において1972年頃より開始され、現在パイロットプラントが稼働できる段階まで至ったが出力は4,500KW程度と小さい。これより出力の大きい発電プラントをエネルギー変換効率を高くかつ経済的につくるには、電池構成要素の性

能向上のみならず生産性の向上を要する。

本発明の対象とする大面積の電極の製造方法に関しては試行的に検討されている例が数件見られるが、いずれも多大の工数(1~3日)を要しており電力事業用に供し得るレベルに至っていない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、燃料電池用の電極として、燃料ガスの連続的な通過と電気エネルギーを取出すための導電性を有する極板としての2つの機能を満し、製造工数を現在試行段階にある従来方法に比べ $1/3 \sim 1/10$ 程度に短縮できる多孔質平板の製造方法を提供するにある。

〔発明の概要〕

本発明による燃料電池用電極の製造方法は、主たる次の2工程から成る。まず第1は黒鉛粉末および炭素せいの少なくとも一種を含有する液状組成物A液と、この液状組成物と化学的に反応することができ、かつ黒鉛粉末および炭素せいを必要に応じて含有するB液とをミキ

シング装置により混合後、型内に注入または射出して、化学反応により硬化し、所望の板状の発泡構造成形品を得、この成形品を焼成することにより炭化と同時に多孔質化した導電性のある多孔質平板を製造することにある。

すなわち液状組成物A液に含まれる低沸点溶剤(発泡剤)は、A液とB液との化学反応により発生した熱により気化して系内で発泡微小球体を形成することを利用して、射出量を制御することにより、RIM成形品密度を $10 \sim 1000 \text{ kg/m}^3$ 程度の範囲内で自由に換えられる特徴をもっている。

また炭素粉または繊維を混合できることも自由である。なおこの炭素は焼成により残留し、導電性極板として作用するものである。焼成の際、A液とB液の反応生成物は、大部分は分解して飛散するが、炭素分は残留してバインダーとしての作用と導電性極板としての作用を合せもつものである。

上記A液とB液を出発原料としたRIM成形品

は、最終製品である電極において燃料ガスを通過させるための気孔の比率が、前駆体である発泡構造成形品の発泡倍率に比例することを利用して任意に制御できる特徴を有する。

また液体原料を用いるため、一般のプラスチックの射出成形に用いられる高圧力($500 \sim 1500 \text{ kg/cm}^2$)に比べ $\frac{1}{50} \sim \frac{1}{150}$ と小さい低圧力(10 kg/cm^2)のもとに成形できるため、電極のような大型の部品(500~2000mm角、厚さ1~50mm)をソリなどの変形を伴うことなく、成形できるという特徴があり、事業用燃料電池の電極製造方法には好個の必須技術を提供するものである。

加えて混合、射出機能を有するケミカルユニット1台で、型締機を1~10台連結して成形できるため、生産性は大幅に向上できる。

以上の観点から事業用に展開する上で、電極の前駆体製造方法としてもっとも有力な手法と考える。

第2はRIMによる発泡構造成形品を焼成する工程である。副次的には板の形状として凹凸加

工をほどこす必要のある場合は、焼成前後に機械加工をほどこしても何らさしつかえない。

以上の方法による燃料電池電極の製造方法は、従来試行的につくられている黒鉛粉末あるいは炭素せいの抄造(紙をすく方法と類似)、粘結剤含浸、乾燥、ヒートプレス、成形、焼成、機械加工による電極作成という代表的方法に比べ、製造工数を $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{10}$ 程度まで短縮できるものである。

〔発明の実施例〕

以下本発明を図に示す実施例にもとづいて説明する。

第1図は、リン酸型燃料電池の原理を示すもので燃料ガスの水素と酸素を気孔をもつ電極(2および4)を通過させ、化学反応により水を生成する過程で電気をとり出す方法を図示したものである。

第2図は、電池構成を示したもので、12および15が本発明の対象となる電極である。この電極の詳細を第3図に示す。

以下実施例を以て本発明の具体的内容について述べる。

実施例 (1)

黒鉛粉末 CPB (日本黒鉛製) を 30 重量%, 発泡剤フレオン R-11 を 8 重量% 含むポリオール組成物 A 液を調整し、同様に上記 CPB 30 重量% 含むイソシアネート B 液を調整した。

両液を反応射出成形機 (シンシナティ・ミラクロン製 LRM-R25 改造形) により混合し、第 3 図に示すキャビティ形状 (厚さ 3.5 mm) を有し、80℃ に予熱したスチール製型内に射出して 5 分後に第 3 図のような形状で、発泡倍率 2.5 の気泡を有する成形品を得た。

これを 220℃, 空気雰囲気下で 4 時間焼成した。次に窒素ガスバージ下 800℃ で 4 時間焼成した。さらに徐々に昇温して 1800℃ で 4 時間焼成したのち降温し、気孔を有する電極板を得た。

この電極の諸物性は常法により測定し、結果は表 1 に示す通りである。

表 1 続

項目	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
電気抵抗 ($m\Omega \cdot cm$)	20	45	55	30	60	—	—	—
気孔率 (%)	65	64	66	68	69	35	52	—
曲げ強さ (kg/cm^2)	120	130	115	110	95	175	150	—
耐電解質液	合	合	合	合	合	合	合	合
ガス透過性	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良
判 定	合	合	合	合	合	否	否	否

実施例 2~5

黒鉛粉末 CPB (日本黒鉛製) を 35 重量%, 発泡剤ヘプタンを 10 重量% 含むポリオール組成物 A 液を調整し、同様に上記 CPB 25 重量% 含むイソシアネート B 液を調整した。

両液を実施例 1 と同じ成形機により、また同様の型を用いて成形品密度 $600 \sim 450 kg/m^3$ まで変化させた発泡構造体成形品を得た。

この成形品を実施例 1 と同様の方法により焼成して多孔質の電極板を得た。

これら電極板の諸特性を第 1 表に示す。

なお比較例として成形品密度 1200 および 1000 kg/m^3 の成形品を焼成して調べた結果、気孔率が小さく、気体透過性が悪く不合格であった。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、燃料電池用電極として性能上問題なく、発電コストを低減するために有効な電極の新しい製造方法が確立できた。すなわち、液体原料を出発材料とする新規な反応射出成形法を用いることにより、

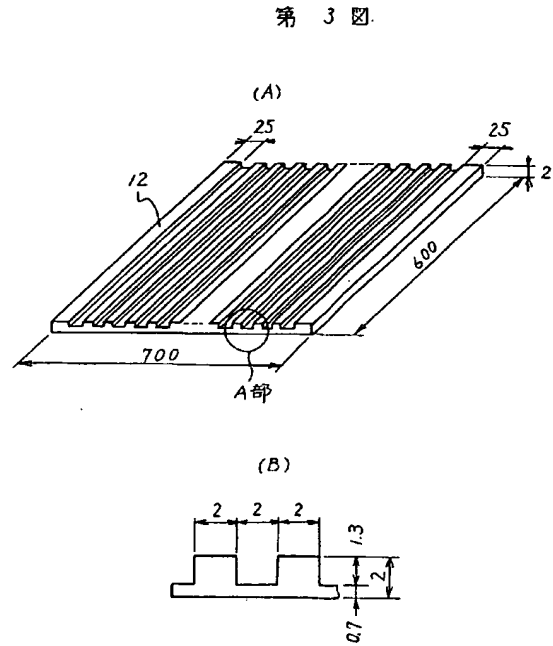
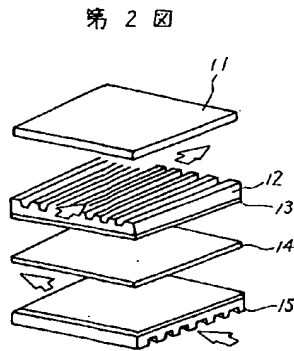
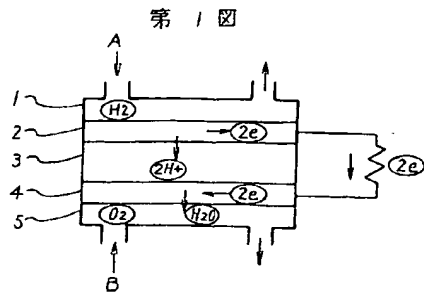
低圧力下でソリ等の変形なく大形の電極を同時に多数個製造する技術を提供することにより、従来試行的に行なわれている工法に比べ、工数を $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ まで大巾に短縮できる。

この技術により燃料電池を事業用に展開して行く上で大きな寄与がはかれるものと考ええる。

4 図面の簡単な説明

第 1 図はリン酸型燃料電池の原理を示す図、第 2 図は同電池構成を示す図、第 3 図は電極を示した図。

- 1 … 水素室、
- 2 … 電極 (水素極)、
- 3 … 電解質マトリックス、
- 4 … 電極 (空気極)、
- 5 … 空気室
- 11 … セパレータ、
- 12 … 電極、
- 13 … 電極触媒、
- 14 … 電解質マトリックス、
- 15 … 電極。



第 1 頁の続き

⑦発 明 者 横 野

中

横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内